

引文格式:陈宋璇,王昊,张东伟,等. 焚烧飞灰中2,3,7,8-TCDF低温降解反应模拟研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(4): 139-146.
CHEN Songxuan, WANG Hao, ZHANG Dongwei, et al. Simulation investigation on low temperature degradation reaction of 2,3,7,8-TCDF in fly ash[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4): 139-146.

焚烧飞灰中2,3,7,8-TCDF低温降解反应模拟研究

陈宋璇^{1,2}, 王 昊², 张东伟³, 孙 峙¹, 曹宏斌¹

(1. 中科院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038;
3. 郑州大学 机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001)

[摘 要] 工业生产过程中的废弃物包含有二噁英(PCDD/Fs)类物质,其是持久性有机污染物,毒性最强物质之一,具有氧化性的物质和还原性的物质均能降解PCDD/Fs,以 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2 为代表的氧化剂和还原剂可通过加成反应和取代反应破坏PCDD/Fs的分子结构,实现PCDD/Fs的降解,但现有文献对降解反应机理的解释并不充分。本文针对垃圾焚烧飞灰中毒性当量最强的2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃(2,3,7,8-TCDF)(PCDD/Fs类物质)低温处理难的问题,采用量化计算方法研究其与 H_2 和 OH 自由基发生反应的过程特征,定向分析脱氯取代反应以及开环加成反应过程中的活化能和反应速率,明确取代反应及开环反应的优先级。结果指出, H_2 和 OH 自由基都可以通过脱氯取代反应和开环加成反应实现2,3,7,8-TCDF的降解,其中脱氯取代反应的难度低于开环加成反应,降解过程中 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的断键难度最小, $\text{C}-\text{O}$ 次之, $\text{C}-\text{C}$ 键的断键难度最大;相较于 H_2 , OH 自由基与2,3,7,8-TCDF到达过渡态所需的能量更小,降解难度更小。

[关键词] 二噁英(PCDD/Fs)类物质; 2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃(2,3,7,8-TCDF); 低温降解; 反应机理; 量子计算化学; 取代反应; 加成反应

[中图分类号] X701; X705 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0139-08
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.015

0 引言

二噁英(PCDD/Fs)类物质是目前为止人类已知的毒性最强的物质之一,作为持久性有机污染物,PCDD/Fs已被列入斯德哥尔摩公约^[1]。随着工业生产和城市化规模的不断扩大,工业生产过程中的废弃物总量也在不断增大,这些废弃物中包含有二噁英类物质,因此,如何有效降解二噁英是治理污染的重要研究方向之一。目前,关于二噁英降解技术的主要研究包括等离子体降解技术、机械力化学降解技术、光催化降解技术、生物降解技术、水热

降解技术以及在低温或高温条件下的热降解技术^[2]。其中低温条件下降解二噁英的工艺简单、技术难度较低,且低温热处理法(300~600℃)的温度比高温熔融法(1100℃以上)低,在工业化应用中具有明显的经济优势^[3]。

目前,有关PCDD/Fs降解的研究大多集中于实验室中。近年来,随着量子计算化学(QCC)的快速发展,采用该方法研究化学反应的优势也逐渐显现,相关研究人员用QCC方法研究活性物质降解PCDD/Fs的反应特征和规律,研究表明,活性物质会与PCDD/Fs发生加成反应^[4]或取代反应^[5-6]。因此,PCDD/Fs的降解反应方式是多样的,不同的降解方式对应的反应机理也不同。

具有氧化性的物质常被用来降解PCDD/Fs,例如过氧化氢(H_2O_2)和其阴离子(HO_2^-)以及不同的 ROO^- ($\text{R}=\text{H}$ 或烷基)都能起到破坏2,3,7,8-

[收稿日期] 2025-02-28 [修订日期] 2025-04-17

[录用日期] 2025-04-18 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 陈宋璇(1987—),男,博士,江西抚州人,正高级工程师,从事固废处理及大气污染防治方面的研究工作。

[基金项目] 国家重点研发计划资助(2019YFC1904605)。

TCDF(PCDD/Fs 类物质) 分子结构的作用^[7]。OH 自由基($\cdot\text{OH}$) 是公认的最易与二噁英发生化学反应的物质, 人体内的肝脏细胞色素 P450 酶(CYPs) 能够与 1,2,3,7,8-PeCDD 发生反应, 其反应主要通过 $\cdot\text{OH}$ 迫使 C—O 键断开并与苯环上的 C 原子形成新的化学键从而改变分子结构^[8]。2,3,7,8-TCDD 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应中, $\cdot\text{OH}$ 同样是通过加成反应与苯环上的 C 原子、H 原子或 Cl 原子形成新的化学键从而达到破坏 2,3,7,8-TCDD 分子结构的目的^[9]。针对 $\cdot\text{OH}$ 降解 2,3,7,8-TCDF 的研究中, 普遍也认为 2,3,7,8-TCDF 与 $\cdot\text{OH}$ 通过加成反应首先得到 2,3,7,8-TCDF-OH 产物, 并继续参与降解反应^[10-12]。 $\cdot\text{OH}$ 加成到 2,3,7,8-TCDF 的碳原子上后, 直接破坏了 2,3,7,8-TCDF 完整的电子共轭结构, 这使得被 $\cdot\text{OH}$ 进攻的环结构变得松散, 降低分子体系稳定性, 为加成产物 2,3,7,8-TCDF-OH 的后续开环降解奠定了基础。

使用还原剂降解 PCDD/Fs 也是一种常用的技术手段, 氢气(H_2) 就是一种常见选择。PCDD/Fs 与一般烃类的主要区别在于分子结构中的 C—Cl 键, 因此, 通过破坏 C—Cl 键可实现 PCDD/Fs 的降解。分子稳定性较高的 HCl 是一个较为理想的 Cl 原子定向转移目标, 但转移过程要求反应系统中有充裕的 H 原子, 同时需要控制反应过程中的氧气含量, 因为氧气的存在可能使得生成的 HCl 重新转化为活性氯。基于此, 针对 PCDD/Fs 和 H_2 的反应, 研究指出在气相环境中, H_2 的存在可以将 C—Cl 键中的活性氯定向转移至 HCl 分子中, 表现为脱氯取代反应^[13-14]。此外, 研究表明, 垃圾焚烧过程中加入一定量的 H_2 可以有效抑制 PCDD/Fs 的生成, 也可以使已有的 PCDD/Fs 发生脱氯反应^[15]。

综上所述, 以 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2 为代表的氧化剂和还原剂可通过加成反应和取代反应破坏 PCDD/Fs 的分子结构, 实现 PCDD/Fs 的降解, 但对降解反应机理的解释并不充分。对此, 韩立杨^[16] 根据实验结果认为 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2 降解 PCDD/Fs 的主要反应路径同时包含加成反应和取代反应。为了进一步揭示 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2 与 PCDD/Fs 反应过程的特征, 本研究采用量化计算方法研究 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2 与 2,3,7,8-TCDF 的反应过程, 分别计算加成反应和取代反应的活化能及反应速率, 深入分析以 2,3,7,8-TCDF 为代表的 PCDD/Fs 类二噁英物质的降解机理。

1 理论背景和计算方法

本文以过渡态理论作为研究的理论基础, 以内禀反应坐标理论和前线轨道理论作为模拟计算的理论方法。根据过渡态理论, 在分子反应过程中, 化学键和能量需要重新排列才能达到过渡态。这种过渡态被称为活化络合物, 因此也被称为活化络合物理论, 反应的决定性步骤是活化络合物转化为产物的过程。内禀反应坐标是以过渡态为起点, 分别连接反应物和产物的最快下降路径。因此, 确定内禀反应坐标, 有助于对反应路径进行一定的跟踪计算。对于化学反应途径, 各个原子的移动可近似为质点的运动, 因此其服从拉格朗日方程, 见式(1)。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial \xi_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1)$$

计算过程中控制压力为 1 atm (标准大气压), 温度为 673.15 K, 隐性溶剂设置为氮气环境。研究采用 Gaussian 软件对二噁英分子 2,3,7,8-TCDF 进行微观研究, 统一采用密度泛函(b3lyp)的方法, 6-31g(d) 为选择的基组。

首先通过使用 Gauss view 软件建立 2,3,7,8-TCDF 的分子结构模型, 并通过 Gaussian 软件进行结构优化并得到最稳定结构的 2,3,7,8-TCDF 分子模型。使用软件内置的 QST2 方法与 TS 方法结合计算出反应过程中分子的过渡态并进行 IRC 验证。将上述过渡态作为输入, 使用 LQA 算法, 执行 IRC 算法评估过渡态向反应物和产物变化的能垒, 两边的路径曲线和初始的 TS 结构整合在一起就形成完整的 IRC 曲线; 进一步由 IRC 路径曲线图得到 TS1 向生成物方向变化的能量曲线。IRC 路径分析可以验证所得过渡态产物是否符合过渡态理论, 是必要的步骤。最后, 将 IRC 路径曲线两端对应的分子结构提取出来, 在相同的环境下使用相同的方法进行几何优化并计算频率、配分函数以及能量特征, 结合过渡态理论计算得到反应路径的能垒和反应速率常数, 并进一步判断化学反应进行的难易程度。反应速率常数的计算公式见式(2)(3)^[17]。

$$k(T) = \lambda \left(\frac{k_B T}{h} \right) \left(\frac{Q_{AB}}{Q_A Q_B} \right) \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

$$\lambda = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h \nu_m c}{k_B T} \right)^2 \quad (3)$$

式中: λ 为量子轨道效应校正系数; k_B 为玻尔兹曼常

数, J/K ; h 为普朗克常数, $J \cdot s$; Q_{AB} 为过渡态的配分函数; Q_A 与 Q_B 为反应物的配分函数; Q 代表全配分函数, 是平动配分函数、转动配分函数、振动配分函数三者的乘积; E_a 为反应活化能, J/mol ; R 为摩尔气体常数, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; ν_m 为过渡态振动虚频, cm^{-1} ; c 为光速, m/s 。

2 计算结果与讨论

为方便对计算结果进行描述, 将 2,3,7,8-TCDF 分子中的不同原子进行编号。图 1 所示为 2,3,7,8-

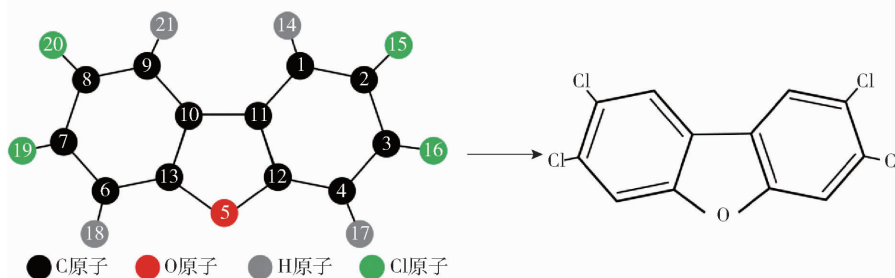


图 1 2,3,7,8-TCDF 分子的平面结构图和原子编号图

Fig. 1 Plane structure diagram and atomic number diagram of 2,3,7,8-TCDF molecule

2.1 H_2 与 2,3,7,8-TCDF 的脱氯取代反应和开环加成反应

首先将 2,3,7,8-TCDF 分子进行几何优化, 然后对反应过程的能量和反应速率常数进行计算。图 2 所示为 2,3,7,8-TCDF 脱氯取代反应和开环加成反应的路径图。图 3 所示为 2,3,7,8-TCDF 脱氯反应和开环反应的反应释能图。表 1 列出了 2,3,7,8-TCDF 分子在 H_2 攻击下脱氯过程中各种分子的能量和反应前后能量的变化量。

1) 脱氯取代反应过程。2,3,7,8-TCDF 脱氯的顺序为 Cl(15)、Cl(16)、Cl(20) 和 Cl(19), 即 2、3、8、7 号 C 原子连结的 Cl 原子, 2,3,7,8-TCDF 分子中的 Cl 原子将被 H 原子取代, 脱出的 Cl 原子与 H 原子生成 HCl 分子。

2) 开环加成过程。 H_2 分子先断开 C(13)—O(5) 键并生成中间产物, 中间产物继续与 H_2 分子反应并断开 C(10)—C(11) 键, 最后生成氯苯和氯苯酚。

脱氯取代反应中, 每一次脱氯反应得到的过渡态产物都是 C—Cl 键断键脱 Cl 后的物质, 此时, H_2 已经与 C 原子形成了不稳定的化学键, 但 Cl 原子并未完全脱离 C 原子的束缚。随着反应的进行, Cl 原子逐渐脱离 C 原子并形成游离的 Cl 离子, H_2 分子

TCDF 分子的平面结构图以及不同原子编号; 为了在后文表述中方便表示, 将 2,3,7,8-TCDF 分子结构进行简化表达, 省略 H 原子和 C 原子。其中, 编号 1~4 和编号 6~13 都为 C 原子; 编号 5 为 O 原子, 编号 14、17、18 和 21 都为 H 原子, 编号 15、16、19 和 20 都为 Cl 原子, 对不同原子的称呼统一使用编号, 例如 11 号 C 原子表示为 C(11)。进一步的规定不同原子之间的化学键也统一用原子编号表示, 例如 12 号 C 原子和 5 号 O 原子之间的化学键表示为 C(12)—O(5) 键。

也变成两个 H 离子, 其中一个 H 离子会与 C 原子形成新的化学键, 另一个 H 离子会与游离的 Cl 离子结合形成 HCl 分子。至此完成一次完整的脱氯。通过图 3 可以看出, 在本研究的反应环境下, H_2 每次攻击 C—Cl 键的过程需要吸收能量 (即吸热过程) 并达到过渡态, 过渡态进一步反应至生成物的过程是一个放热过程。上述结果充分表明, 反应物达到过渡态的过程是一个非自发过程, 过渡态到达生成物的过程是一个自发过程。开环加成反应中, H_2 攻击 C—O 键和 C—C 键达到过渡态的过程也需要吸收能量, 这个过程同样是非自发过程; 进一步, 过渡态继续反应生成氯苯和氯苯酚的过程为自发过程。从图 3 可以看出, 随着脱氯取代反应的持续进行, 过渡态和生成物的能量不断下降; 但是, 在开环反应中, TS6 的能量显著高于 TS5, 这表明使用 H_2 断开 C—C 键的难度远大于 H_2 断开 C—O 键的难度。

反应活化能是指反应物达到活化态所吸收的最小能量。在本研究中, 对于 2,3,7,8-TCDF 分子的脱氯反应和开环反应, 其活化能表现为反应物与 H_2 相互作用达到过渡态时所需的能量。为了定量对比脱氯反应与开环反应的差异, 表 1 列出了 2,3,7,8-TCDF 分子在 H_2 攻击下脱氯和开环过程的活化能以

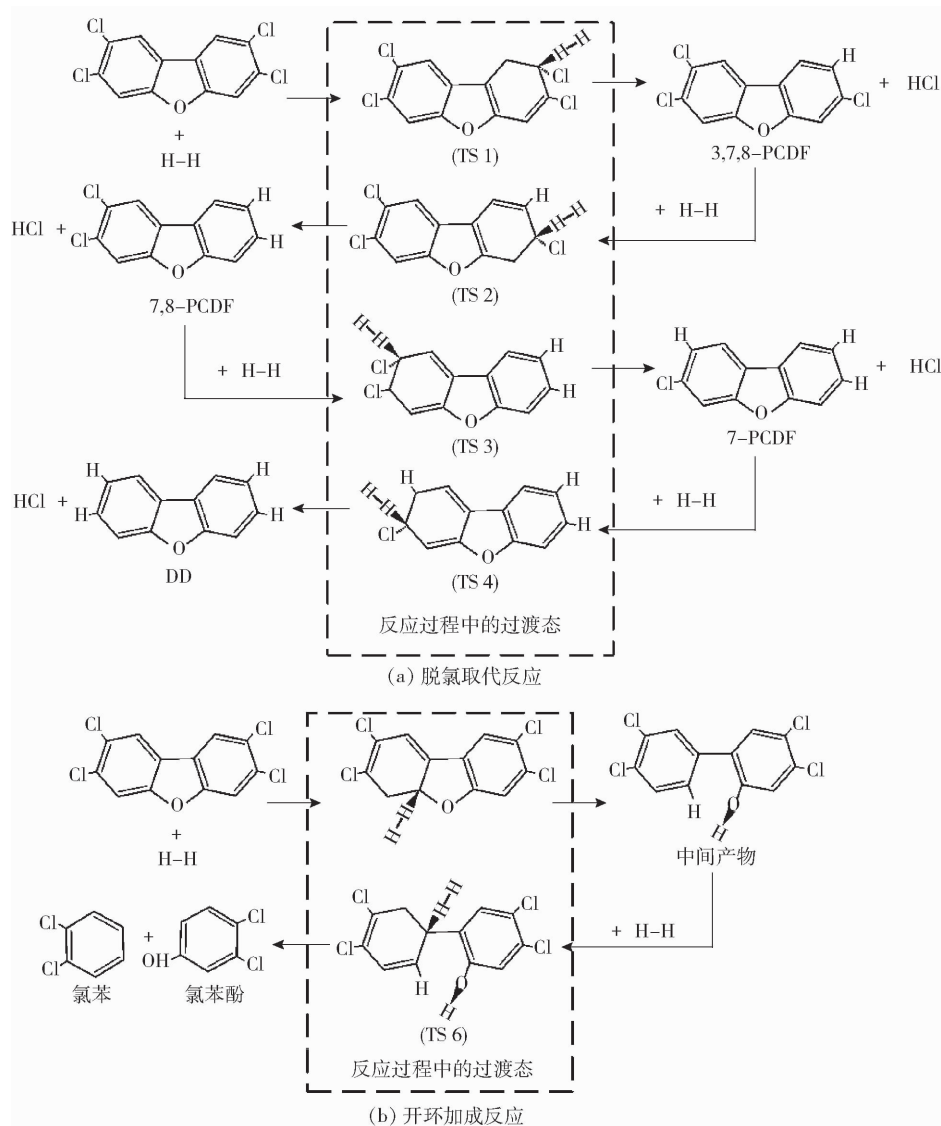


图2 2,3,7,8-TCDF 脱氯反应和开环反应的路径图

Fig.2 Path diagram of dechlorination and ring-opening reaction of 2,3,7,8-TCDF

及反应速率常数。

通过表1可以看出,脱氯反应中,第三步脱氯过程的 E_a 值最大, k 最小,反应难度也最大,但是,除了第三步脱氯过程外,其余脱氯过程的反应难度均低于开环反应。 $C-Cl$ 键的断键难度最小, $C-O$ 次之, $C-C$ 键的断键难度最大。因此,可以得出结论, H_2 对2,3,7,8-TCDF的降解过程中会优先攻击 $C-Cl$ 键并发生取代反应,脱氯取代反应的发生难度低于开环加成反应。

2.2 $\cdot OH$ 自由基与2,3,7,8-TCDF的脱氯取代反应和开环加成反应

$\cdot OH$ 可对2,3,7,8-TCDF分子中3个不同位

置的碳原子进行加成反应和取代反应。2,3,7,8-TCDF分子中的 $C(1)$ 和 $C(11)$ 碳原子可发生加成反应, $C(2)$ 位点可发生脱氯取代反应。这三个位置的 C 原子具有一定的代表性,与 $C(2)$ 连接的是 C 、 Cl 原子,与 $C(1)$ 连接的是 C 、 H 原子,与 $C(11)$ 连接的只有 C 原子。值得强调的是; $\cdot OH$ 在 $C(2)$ 上引发的脱氯取代反应过程中会生成游离的 Cl 离子;与 $C(1)$ 和 $C(11)$ 发生的加成反应过程中 Cl 原子不会脱离 $C(2)$ 原子的束缚。

图4为2,3,7,8-TCDF与 $\cdot OH$ 的脱氯取代反应和开环加成反应的路径图,图5为2,3,7,8-TCDF与 $\cdot OH$ 的脱氯取代反应和开环加成反应的反应释

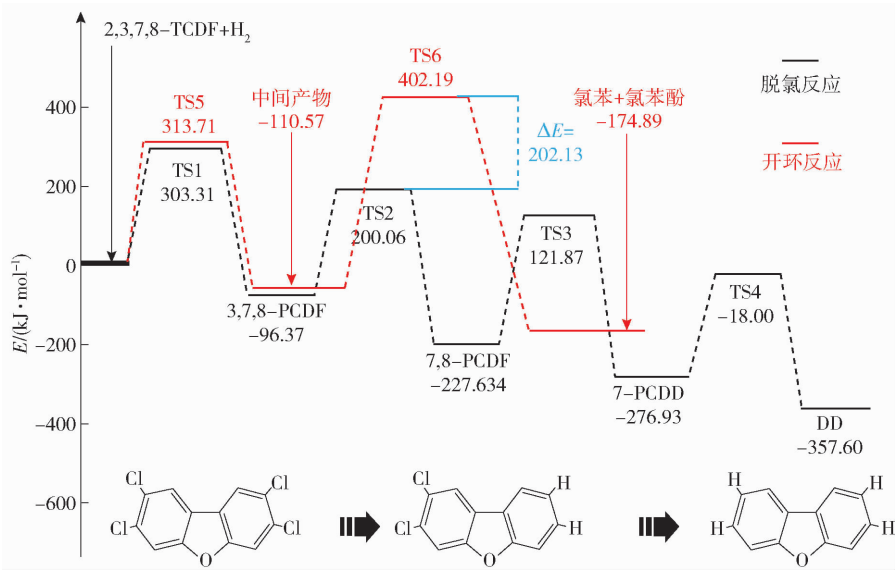


图 3 2,3,7,8-TCDF 脱氯取代反应和开环加成反应的反应释能图

Fig. 3 Energy release diagrams of dechlorination substitution reaction and ring-opening addition reaction of 2,3,7,8-TCDF

表 1 2,3,7,8-TCDF 脱氯取代和开环加成反应过程的活化能以及反应速率常数

Table 1 Activation energy and reaction rate constant of dechlorination substitution and ring-opening addition of 2,3,7,8-TCDF

反应类型	反应步骤	反应表达式	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$k/[m^3 \cdot (mol \cdot s)^{-1}]$
脱氯取代反应	第一步脱氯	$2,3,7,8\text{-TCDF} + H_2 \rightarrow TS1$ $TS1 \rightarrow 3,7,8\text{-PCDF} + HCl$	303.31	4.94×10^{-18}
	第二步脱氯	$3,7,8\text{-PCDF} + H_2 \rightarrow TS2$ $TS2 \rightarrow 7,8\text{-PCDF} + HCl$	296.45	6.30×10^{-18}
	第三步脱氯	$7,8\text{-PCDF} + H_2 \rightarrow TS3$ $TS3 \rightarrow 7\text{-PCDF} + HCl$	349.51	4.36×10^{-22}
	第四步脱氯	$7\text{-PCDF} + H_2 \rightarrow TS4$ $TS4 \rightarrow DD + HCl$	294.93	1.48×10^{-17}
开环加成反应	第一步开环	$2,3,7,8\text{-TCDF} + H_2 \rightarrow TS5$ $TS5 \rightarrow \text{中间产物}$	313.71	3.96×10^{-20}
	第二步开环	$\text{中间产物} + H_2 \rightarrow TS6$ $TS6 \rightarrow \text{氯苯} + \text{氯苯酚}$	512.76	1.59×10^{-31}

能图,表 2 为 2,3,7,8-TCDF 与 $\cdot OH$ 的脱氯取代反应和开环加成反应的活化能以及反应速率常数。通过图 4、图 5、表 2 数据可以看出,无论是脱氯取代反应还是开环加成反应, $\cdot OH$ 与 2,3,7,8-TCDF 到达过渡态所需的能量都远小于 H_2 与 2,3,7,8-TCDF 到达过渡态所需要的能量,并且反应速率常数更大。充分表明 $\cdot OH$ 降解 2,3,7,8-TCDF 的反应难度更

小。与 3.1 节的研究结果相一致,脱氯取代反应的发生难度低于开环加成反应,并且 $\cdot OH$ 降解 2,3,7,8-TCDF 的反应过程中,C—Cl 键的断键难度最小,C—O 次之,C—C 键的断键难度最大。

3 结论

在本研究中,采用量子计算化学的研究方法探

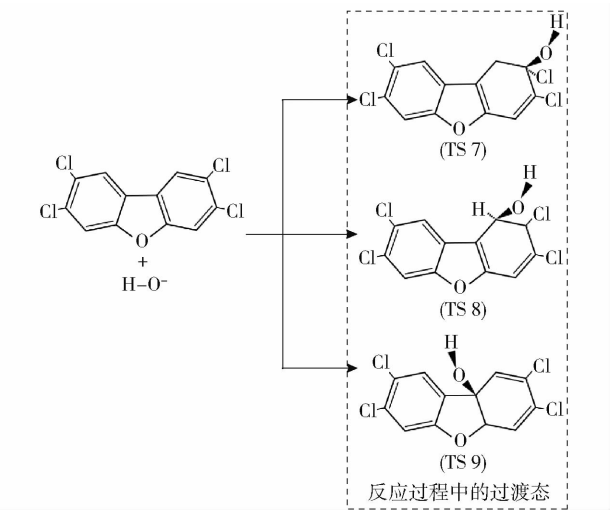


图4 2,3,7,8-TCDF 与 OH 自由基的脱氯取代反应和开环加成反应的路径图

Fig.4 Path diagram of dechlorination substitution reaction and ring-opening addition reaction of 2,3,7,8-TCDF with OH radical

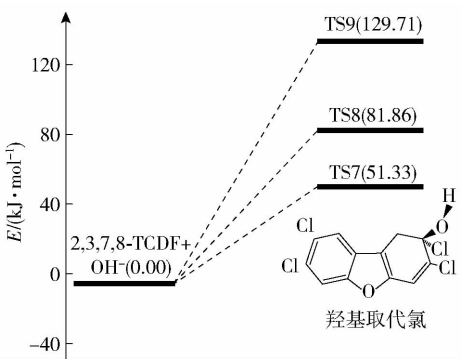


图5 2,3,7,8-TCDF 与 OH 自由基的脱氯取代反应和开环加成反应的反应释能图

Fig.5 Energy release diagram of dechlorination substitution reaction and ring-opening addition reaction of 2,3,7,8-TCDF with OH radical

讨论了 H₂和 ·OH 降解 2,3,7,8-TCDF 的反应过程,研究主要通过反应活化能和反应速率常数比较脱氯取代反应和加成开环反应的难易程度。在此基础之

表2 2,3,7,8-TCDF 与 OH 自由基的脱氯取代反应和开环加成反应的活化能以及反应速率常数
Table 2 Activation energy and reaction rate constant of dechlorination substitution reaction and ring-opening addition reaction of 2,3,7,8-TCDF with OH radical

反应步骤	反应表达式	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$k/(\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}))$
脱氯取代	$2,3,7,8\text{-TCDF} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{TS7}$	51.33	2.93×10^{-3}
	$\text{TS7} \rightarrow \text{生成物} + \text{Cl}^-$		
开环加成	$3,7,8\text{-PCDF} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{TS8}$	81.86	2.74×10^{-8}
	$\text{TS8} \rightarrow \text{生成物}$		
开环加成	$7,8\text{-PCDF} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{TS9}$	129.71	1.83×10^{-16}
	$\text{TS9} \rightarrow \text{生成物}$		

上,进一步比较了 C—Cl 键、C—O 和 C—C 键的断键难度。

1)脱氯取代反应的发生难度低于开环加成反应。H₂和 ·OH 对 2,3,7,8-TCDF 的降解会优先攻击 C—Cl 键并发生取代反应。H₂和 ·OH 对 2,3,7,8-TCDF 的降解过程中,C—Cl 键的断键难度最小,C—O 次之,C—C 键的断键难度最大。

2)以 H₂为代表的还原剂和以 ·OH 为代表的氧化剂对 2,3,7,8-TCDF 的降解机理可以划分为两类:一类通过加成反应破坏二噁英的电子共轭结构,进而降低二噁英骨架结构的稳定性;另一类是通过取代反应使二噁英分子失去毒性,达到二噁应降解的目的。由此可知,在二噁英类物质降解的过程中,

通过还原剂或氧化剂的取代或加成反应可实现二噁英的降解脱毒。

[参考文献]

[1] YANG L, LIU G, SHEN J, et al. Environmental characteristics and formations of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans[J]. Environment International, 2021, 152(S1): 106450.

[2] ZHANG J, ZHANG S, LIU B. Degradation technologies and mechanisms of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119507.

[3] LI W, YAN D, LI L, et al. Review of thermal treatments for the degradation of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: Proposing a suitable method for large-scale processing[J]. Science of The Total Environment, 2023, 875: 162565.

- [4] ZEINALI N, OLUWOYE L, ALTARAWNEH M, et al. Destruction of dioxin and furan pollutants via electrophilic attack of singlet oxygen [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184: 109605.
- [5] ZHANG S, LI Y, WANG S. Microbial reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: pathways and features unravelled via electron density [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127673.
- [6] WASEEM H, ALI J, SYED J, et al. Establishing the relationship between molecular biomarkers and biotransformation rates: Extension of knowledge for dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 11476.
- [7] BAI N, WANG W, ZHAO Y, et al. Theoretical insights into the reaction mechanism between 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran and hydrogen peroxide: a DFT study[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(1): 358–367.
- [8] ZHU L, ZHOU J, ZHANG Q, et al. Computational study on the metabolic activation mechanism of PeCDD by Cytochrome P450 1A1[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 405(1–3): 124276.
- [9] RASHIDIAN N, ZAHEDI E, SHIROUDI A. Kinetic and mechanistic insight into the OH—initiated atmospheric oxidation of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin via OH—addition and hydrogen abstraction pathways: a theoretical investigation [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 679: 106–114.
- [10] 张辉, 孙胜敏. OH 自由基引发的 2,3,7,8-TCDF 环异构化的反应机理[J]. *中国科技论文*, 2016, 11(12): 1422–1425.
ZHANG Hui, SUI Shengmin. Reaction mechanism of ring isomerization of 2,3,7,8-TCDF initiated by OH radical [J]. *China Sciencepaper*, 2016, 11(12): 1422–1425.
- [11] 张坤. 2,3,7,8-TCDF 开环降解机理的理论研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨理工大学, 2015.
ZHANG Kun. Theoretical study on the ring-opening degradation mechanism of 2,3,7,8-TCDF [D]. Hei Long Jiang: Harbin University of Science and Technology, 2015.
- [12] 张晨曦. 大气中典型二噁英类物质的氧化降解机理研究[D]. 山东: 山东大学, 2014.
ZHANG Chenxi. Mechanism study oil oxidative degradation of typically PCDD/Fs in atmosphere [D]. Shan Dong: Shandong University, 2014.
- [13] ZHANG RUIZHI, YIN RENHAO, LUO YONGHAO. Elimination of C-Cl bonds by a homogeneous conversion with sufficient H₂: an attempt for the control of dioxin emission in municipal solid waste gasification[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 27(9): 4453–4462.
- [14] TAVERNE-VELDHUIZEN W, HOOGENBOOM R, DAM G, et al. Effect of hydrogenation of palm oil products spiked with octachlorodibenzo-p-dioxin on dioxin congener profiles and toxic equivalent levels[J]. *Food Control*, 2021, 132: 1008546.
- [15] 张睿智, 罗永浩, 殷仁豪. 垃圾气化过程中 H₂ 对二噁英抑制作用的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(8): 2195–2201.
ZHANG Ruizhi, LUO Yonghao, YIN Renhao. Experimental study on the inhibition effect of H₂ on dioxin emission in MSW gasification [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2016, 36(8): 2195–2201.
- [16] 韩立杨, 金余其, 崔洁等. 氧气和双氧水水热降解飞灰中二噁英的研究[J]. *能源工程*, 2014(4): 43–47.
HAN Liyang, JIN Yuqi, CUI Jie, et al. Study on degradation of dioxins in fly ash using hydrothermal way under oxygen and hydrogen peroxide condition [J]. *Energy Engineering*, 2014(4): 43–47.
- [17] 马晓军. 水热法处理生活垃圾焚烧飞灰中重金属和二噁英的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
MA Xiaojun. Study on hydrothermal treatment of heavy metals and PCDD/Fs in MSWI fly ash [D]. Hang Zhou: Zhejiang University, 2013.

Simulation investigation on low temperature degradation reaction of 2,3,7,8-TCDF in fly ash

CHEN Songxuan^{1,2}, WANG Hao², ZHANG Dongwei³, SUN Zhi¹, CAO Hongbin¹

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. The China ENFI Engineering Co., Ltd., Beijing 100038, China;

3. School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The waste produced in the industrial production contains dioxins (PCDD/Fs), which are persistent organic pollutants and one of the most toxic substances. Both oxidizing and reducing substances can degrade PCDD/Fs. Oxidant and reducing agents represented by $\cdot\text{OH}$ and H_2 can destroy the molecular structure of PCDD/Fs through addition reaction and substitution reaction, thus achieving the degradation of PCDD/Fs. However, the existing literature does not fully explain the degradation reaction mechanism. This study deals with the 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF) in fly ash at low temperature. The quantum computational chemistry

method was adopted to investigate the reaction process characteristics of 2,3,7,8-TCDF reaction with H_2 and OH free radicals. The activation energy and the reaction rate in dechlorination substitution reaction and ring-opening addition reaction are compared. The main findings are as follows. Both H_2 and OH free radicals can degrade 2,3,7,8-TCDF through dechlorination and ring-opening addition reactions. In addition, the substitution reaction has lower difficulty than that of addition reaction. In the degradation process, the C—Cl bond breaking is the easiest, followed by C—O bond breaking, and C—C bond breaking is the most difficult. Compared with H_2 , the energy required to reach the transition state between $\cdot OH$ and 2,3,7,8-TCDF is smaller and the degradation is less difficult.

Key words: dioxin (PCDD/Fs); 2,3,7,8-TCDF; low temperature degradation; reaction mechanism; quantum computational chemistry; substitution reaction; addition reaction

国家能源局发布《中国新型储能发展报告(2025)》

7月31日,国家能源局发布《中国新型储能发展报告(2025)》。国家能源局科技司副司长边广琦介绍了《中国新型储能发展报告(2025)》的有关情况。他表示,近年来,我国新型储能快速发展,在新型电力系统中作用日益凸显,有力促进新能源开发消纳,提高电力系统安全稳定运行水平。为加强行业发展引导,服务“双碳”目标实施,国家能源局组织编制《中国新型储能发展报告(2025)》,并在国家能源局门户网站公开。

《报告》主要包括三部分内容,一是从政策体系、装机规模、应用场景、技术创新、产业发展、标准体系等方面,系统总结2024年国内外新型储能发展情况;二是从科学谋划发展、健全市场机制、加大技术攻关、促进作用发挥和巩固产业优势等方面提出2025年新型储能行业发展展望;三是系统梳理2021—2024年新型储能主要政策、技术创新和示范工程等大事记情况。

从总体来看,“十四五”以来,我国新型储能发展政策的“四梁八柱”初步构建,新型储能产业稳步发展。截至2024年底,已建成投运新型储能7376万千瓦/1.68亿千瓦时,装机规模已占全球总装机比例超过40%。新型储能技术路线“百花齐放”,涵盖全球工程应用的主要技术路线,调度运用水平稳步提高,有力支撑新型电力系统建设。

一是我国新型储能发展的政策体系持续完善。陆续出台《关于促进新型储能并网和调度运用的通知》《加快构建新型电力系统行动方案(2024—2027年)》《关于支持电力领域新型经营主体创新发展的指导意见》等多项政策文件,健全电力市场机制,引导科学发展。

二是新型储能应用效果逐步显现。2024年全年新型储能调用情况相较2023年大幅提升,浙江、江苏、重庆、新疆等多省(区)年均等效利用小时数达到1000h以上,成为促进新能源开发消纳的重要手段。迎峰度夏期间,新型储能充分发挥“超级充电宝”功效,为顶峰时段电力保供贡献了关键力量。

三是技术创新实践迈出坚实步伐。2024年国家能源局发布56个新型储能试点项目,涵盖十余种技术路线,多个试点项目为国内首次工程应用,总体呈现多元化发展态势,有力促进新型储能关键技术和装备实现突破。与此同时,12个新型储能项目入选为第四批能源领域首台(套)重大技术装备的依托工程,为首台(套)重大技术装备落地转化提供了应用场景。

四是标准体系持续健全。2024年超过20项电化学储能标准发布实施,多项标准立项,覆盖规划设计、接入电网、运行控制、检修试验、后评价等多个环节,我国新型储能标准体系建设水平进一步提升。

(资料来源:中国有色金属报)